

526486

10/526486

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 1 日 (01.04.2004)

PCT

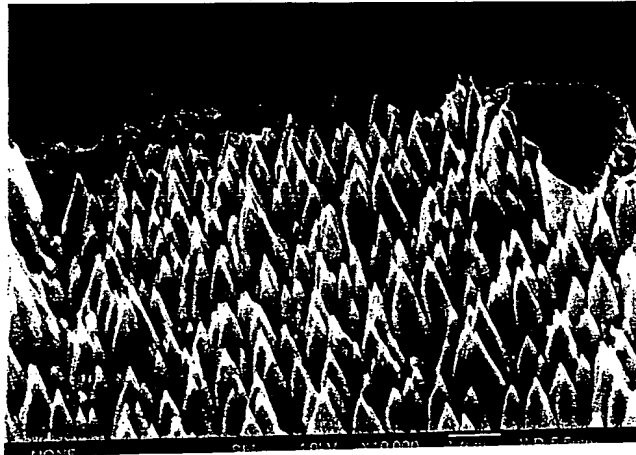
(10) 国際公開番号
WO 2004/027127 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/62
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011317
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 4 日 (04.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-272473 2002 年 9 月 19 日 (19.09.2002) JP
特願 2002-345192
2002 年 11 月 28 日 (28.11.2002) JP
特願2003-007772 2003 年 1 月 16 日 (16.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東芝セラミックス株式会社 (TOSHIBA CERAMICS CO.,LTD) [JP/JP]; 〒160-0023 東京都 新宿区 西新宿 7-5-25 Tokyo (JP). 株式会社テクノネットワーク四国 (TECHNO NETWORK SHIKOKU CO.,LTD) [JP/JP]; 〒760-0033 香川県 高松市 丸の内 2 番 5 号 Kagawa (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八田 章光 (HATTA,Akimitsu) [JP/JP]; 〒783-0004 高知県 南国市 大▲そね▼甲 2 2 1 7 カランドリエ大篠 5 0 4 Kochi (JP). 吉村 紘明 (YOSHIMURA,Hiroaki) [JP/JP]; 〒783-0004 高知県 南国市 大▲そね▼甲 2 2 2 5 メゾン・グローリア 2 0 3 号 Kochi (JP). 石元 啓一 (ISHIMOTO,Kelichi) [JP/JP]; 〒780-8050 高知県 高知市 鴨部 8 7 8 番地 1 5 Kochi (JP). 鐵舛 浩彰 (KANAKUSA,Hiroaki) [JP/JP]; 〒782-0034 高知県 香美郡 土佐山田町宝町 2-2-1 4 ハイム S S 3 0 8 Kochi (JP). 川越 伸一 (KAWAGOE,Shinichi) [JP/JP]; 〒783-0004 高知県 南国市 大▲そね▼甲 2 2 2 5 メゾン・グローリア 2 0 3 号 Kochi (JP).
- (74) 代理人: 木下 茂 (KINOSHITA,Shigeru); 〒212-0012 神奈川県 川崎市 幸区 中幸町 4 丁目 4 2 番地金子ビル 4 階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: ACICULAR SILICON CRYSTAL AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 針状シリコン結晶およびその製造方法



(57) Abstract: An acicular silicon crystal and a process for producing the same. In particular, an acicular silicon crystal having a peaked configuration of nanosize, used advantageously in nanotechnology; and a process for producing the same wherein immense quantities of such acicular silicon crystals can be formed on a surface of silicon substrate. More specifically, a superfine acicular silicon crystal which is tapered so as to exhibit a radius of curvature of 1 to 20 nm at the tip thereof and which has a substantially conical peaked configuration with a basal plane diameter of 10 nm or greater and a height of 1 or more times the basal plane diameter. Such acicular silicon crystals are formed uniformly over a surface of silicon substrate in an orientation perpendicular to the substrate surface according to the plasma CVD technique performed in the presence of a catalyst. Thus, acicular silicon crystals can be formed uniformly in immense quantities on a desired place with high reproducibility.

[続葉有]

BEST AVAILABLE COPY

WO 2004/027127 A1



ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

本発明は、針状シリコン結晶およびその製造方法に関し、より詳細には、ナノテクノロジーにおいて有用なナノサイズの先鋭な形状を有するシリコン針状結晶、および、シリコン基板面上に該針状シリコン結晶を大量に形成させることができる製造方法に関する。

本発明は、先端が曲率半径 1 nm 以上 20 nm 以下の先細状であり、底面の直径が 10 nm 以上、かつ、高さが底面の直径に対して 1 倍以上のほぼ円錐状の先鋭な形状を有する超微小な針状シリコン結晶であり、該針状シリコン結晶は、触媒を用いたプラズマ CVD 法により、シリコン基板面に一様に、かつ、該基板面に対して垂直に配向させて形成させる。これにより、針状シリコン結晶を再現性よく、所望の場所に、均質かつ大量に形成させることができる。

明 細 書

針状シリコン結晶およびその製造方法

技術分野

本発明は、針状シリコン結晶およびその製造方法に関し、より詳細に
5 は、ナノテクノロジーにおいて有用なナノサイズの先鋭な形状を有する
シリコン針状結晶、および、シリコン基板面上に該針状シリコン結晶を
大量に形成させることができる製造方法に関する。

背景技術

10 近年、エレクトロニクス産業における技術の高度化に伴い、デバイス
の一層の微細化、高集積化が要求されるようになり、その加工技術の微
細化の程度は、サブミクロンオーダーの領域を超え、ナノメータ（nm
）オーダーの領域に達するようになってきた。そのため、数十nm～数
nmの大きさの素子や構造部材が必要とされるようになってきている。

15 上記のような構造部材や素子を製造するための微細材料としては、1
9 9 1 年に発見されたカーボンナノチューブが注目されている。

また、最近では、このカーボンナノチューブ以外にも、カーボンナノ
コーン、カーボンナノワイヤ、カーボンナノシート、カーボンナノペル
ト等の各種形状の超微小カーボン材が、提案または作製されており、実
20 用のための研究開発が進められている。

このようなグラフアイト骨格構造のカーボン材に関しては、例えば、
カーボンナノチューブや細長い円錐状のカーボンナノコーンのように、
先鋭な形状を有する超微小構造体の合成例は多数知られている。

一般に、物質のサイズは、ナノオーダーのサイズにまで小さくなると

、バルクとは全く異なる新しい属性を示すようになる。例えば、バルクのグラファイト（黒鉛）は導電体であるのに対して、カーボンナノチューブは、サイズや構造によっては、半導体の属性を示す。

また、ナノチューブの先端に電界をかけると、強い電界集中が起こり
5 、トンネル効果によって、チューブ先端から電子が容易に真空中に飛び出す。

このような特性から、前記超微小カーボン材は、エレクトロニクス部材としての面からも注目されている。

前記超微小カーボン材の製造においては、例えば、カーボンナノチューブの場合には、従来、グラファイト電極をアーク放電する方法、炭化
10 水素を気相熱分解する方法、グラファイトをレーザーで昇華させる方法等が用いられていた。

また、最近では、例えば、特開 2 0 0 0 - 1 0 9 3 0 8 号公報には、シリコン単結晶基板上に、炭化ケイ素結晶をエピタキシャル成長させた
15 後、エッチング、高温加熱等の処理を経て、カーボンナノチューブ膜（配向性のある多数本のカーボンナノチューブからなる膜）を形成させる方法が提案されている。

さらに、特開 2 0 0 1 - 4 8 5 1 2 号公報には、プラズマ C V D 法により、金属基板表面に直接、垂直に配向させてカーボンナノチューブを
20 作製する方法も開示されている。

ところで、このような超微小の部材や構造体の製造、加工手法に関しては、基本的に二通りの考え方がある。

一つは、分子もしくは原子、または、それらとほぼ同等の大きさの官能基、イオン等からなるミクロ物質を素材とし、これを合成、変性、転移
25 、置換、脱離、移動等により所望の構造に組み上げて製造する、いわゆるボトムアップ方式である。

もう一つは、マクロな素材（バルク）を切削、粉碎、分解、エッチング、溶解等により、超微小サイズ領域にまで加工縮小して製造する、いわゆるトップダウン方式である。

5 カーボンナノ構造体、特に、上記したカーボンナノチューブやカーボンナノコーンのような先鋭な形状を有する超微小構造体の場合には、後者の方式では、サブミクロンを超える微細加工は、實際上、非常に困難であるため、そのほとんどが、前者、すなわち、ボトムアップ方式により製造されている。

10 カーボンナノ構造体以外にも、窒化ホウ素（BN）からなるナノコーン構造体やガリウム・ヒ素（GaAs）／アルミニウム・ガリウム・ヒ素（AlGaAs）複層針状結晶構造体等も、このような手法で製作されている（特開平5-95121号公報参照）。

15 しかしながら、シリコン（Si）に関しては、炭素と同族の元素であるにもかかわらず、同様のナノ構造体の合成例はあまり知られていない。

20 わずかに、シリコンの結晶成長において、VLS機構（vapor-liquid-solid mechanism）により、偶発的に、ファイバー状のシリコン結晶が形成された事例や、シリコン（Si）基板上にSi微結晶粒を種結晶として載置し、該基板面をSiの融点付近まで加熱して、表面偏析により莖状形状を有するファイバー状結晶を形成させる例が知られている程度に過ぎない（例えば、特開2002-220300号公報）。

一方、シリコン材料を先鋭化する方法として、エッチングにより微細加工する方法は知られているが、エッチングにより先端部をナノサイズにまで先鋭化することは、相当の困難を伴うものである。

25 上記のように、シリコンナノチューブ、シリコンナノコーンのような先鋭な形状を有するシリコン微小構造体を合成により作製することが

困難である理由の一つには、シリコンが空気中で容易に酸化され、ケイ素酸化物に変化しやすいことが挙げられる。

特に、ナノ構造体のように超微小の構造物は、その比表面積が極めて大きいため、酸化されやすく、極微量の酸素や酸化性物質との接触により容易に酸化されて崩壊する。とりわけ、先端部は、胴部等にくらべて結合歪みが大きいため、酸化に対して極めて敏感であり、容易に構造体の崩壊を誘発する。

したがって、従来、上述したいずれの方法を用いても、先鋭な形状を有するナノサイズの針状シリコン結晶を再現性よく、かつ、大量に製造することは困難であった。

本発明者らは、上記技術的課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、シリコン基板を特定条件下でプラズマCVD処理する過程において、先鋭な超微小シリコン針状結晶を形成させることに成功し、この知見に基づき、本発明を完成するに至った。

本発明は、カーボンナノチューブや細長い円錐状のカーボンナノコーンと同様な先鋭な形状を有する超微小な針状シリコン結晶を提供することを目的とするものである。

また、本発明は、前記針状シリコン結晶を、再現性よく、所望の場所に、均質かつ大量に形成させることができる製造方法を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明に係る針状シリコン結晶は、先端が曲率半径1nm以上20nm以下の先細状であり、底面の直径が10nm以上、かつ、高さが底面の直径に対して1倍以上のほぼ円錐状であることを特徴とする。

ここで、「ほぼ円錐状」とは、完全な円錐状に限られず、断面形状が

、楕円のもの、三角形、四角形等の多角形に近似するものの錘状も含み、さらに、上部が円錐状であり、下部が柱状であるような場合も含むことを意味する。

5 このようなナノサイズの先鋭な形状を有する超微小針状シリコン結晶は、ナノテクノロジーにおいて、ピンセット、プローブ、センサ、半導体デバイス、電子放出素子等の様々な用途に応用することができる。

前記針状シリコン結晶は、底面の直径が10 nm以上50000 nm以下、かつ、前記高さが10 nm以上200000 nm以下であることが好ましい。

10 上記サイズは、実用性、製造容易性を考慮した場合に好ましい範囲を規定したものである。

前記針状シリコン結晶は、基板面に対して垂直に配向して形成される。

15 このため、先端の先鋭な形状を維持した状態で、直錐状の構造を有することができる。

また、前記針状シリコン結晶は、表面が炭素薄膜により被覆されているものであってもよい。

これにより、炭素薄膜により被覆された内部のシリコンの酸化が回避され、該針状シリコン結晶は、安定な状態で存在することができる。

20 また、本発明に係る針状シリコン結晶の製造方法は、触媒を用いたプラズマCVD法により、シリコン基板面に一様に、かつ、該基板面に対して垂直に配向させて、無数の微小針状結晶を形成させることを特徴とする。

25 このような方法によれば、先鋭な形状を有しており、しかも、一定の配向性を有する超微小な針状シリコン結晶を、所望の場所に、均質かつ大量に形成させることができる。

前記プラズマCVD法においては、シリコン基板面に触媒金属微粒子をスパッタリングにより一様に付着させた後、炭化水素系ガスおよびキャリアガスを供給しながら、マイクロ波電力により放電プラズマを発生させて、前記シリコン基板面上に、表面が炭素薄膜により被覆された針状結晶を形成させることが好ましい。

上記した製造方法によれば、金属微粒子を触媒として用い、かつ、炭化水素系ガスおよびキャリアガスを供給することにより、シリコン基板面に付着した触媒金属微粒子にほぼ対応する無数の針状シリコン結晶を安定な状態で得ることができる。

10 上記製造方法においては、前記シリコン基板として、アンチモン（Sb）、ヒ素（As）、リン（P）等がドーパされたn型の低抵抗シリコン基板を用いることにより、前記針状シリコン結晶をより効果的に得ることができる。

15 図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る針状シリコン結晶を電子顕微鏡写真である。

第2図は、シリコン基板上に形成された本発明に係る針状シリコン結晶群を電子顕微鏡写真である。

第3図は、本発明に係る製造方法において、触媒金属（鉄針金）を電極とした直流放電スパッタリング工程を示す概略断面図である。

第4図は、本発明に係る製造方法において、マイクロ波および負バイアスを印加したプラズマCVD工程を示す概略断面図である。

第5図は、本発明に係る針状シリコン結晶の電界電子放出特性の測定結果を示したグラフである。

25

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明を、一部図面を参照して、より詳細に説明する。

第1図は、本発明に係る針状シリコン結晶の電子顕微鏡写真である。

第1図に示したように、本発明に係る針状シリコン結晶1は、その一つ一つは、先端がナノオーダーでの曲率半径を有する先細状であり、底面5の直径に対する高さが1倍以上の縦長のほぼ円錐状である。

このように、本発明においては、独立したナノサイズのシリコン結晶を得ることができる。

前記先端の曲率半径は、1 nm以上20 nm以下であり、より好ましくは、1 nm以上5 nm以下の先鋭な針状である。

10 また、この針状シリコン結晶1は、底面の直径が10 nm以上5000 nm以下、より好ましくは、50 nm以上1000 nm以下であり、高さは10 nm以上20000 nm以下、より好ましくは、50 nm以上4000 nm以下のほぼ円錐状である。

15 上記範囲外の針状シリコン結晶を得ることも可能であるが、実用上および製造容易性等を考慮すると、このような寸法の範囲内のものであることが好ましい。

また、第1図に示す針状シリコン結晶1は、表面が炭素薄膜2により被覆されている。

20 ナノサイズのシリコンは、空气中で容易に酸化してしまうが、この炭素薄膜により被覆されていることにより、内部のシリコンの酸化が回避され、安定な状態で存在することができる。

前記炭素薄膜の厚さは、単分子層または多重分子層のいずれの場合も、0.3～3 nm程度であることが好ましい。

25 前記針状シリコン結晶表面を被覆している炭素薄膜は、必要に応じて、容易に除去することができる。

例えば、加熱することにより、炭素薄膜(C)をシリコン(Si)と

反応させて、炭化ケイ素（SiC）層とした後、HF + HNO₃液等のエッチング液を用いてエッチング処理することにより、前記炭化ケイ素層を除去し、内部のシリコン結晶のみを分離することができる。

また、用途等に応じて必要であれば、炭化ケイ素層に被覆された状態の針状シリコン単結晶として利用することも可能である。

第2図は、本発明に係る製造方法により、シリコン基板面に形成された前記針状シリコン結晶の群の電子顕微鏡写真である。

第2図に示したように、本発明に係る製造方法によれば、上記のような本発明に係る針状シリコン結晶は、シリコン基板面に一様に、かつ、該基板面に対して垂直に配向させて、無数の同等のサイズの均質な微小針状結晶として形成させることができる。

このため、第2図に示した針状シリコン結晶群は、上面から見た電子顕微鏡写真においては、無数のほぼ円形の集合体として観察される。

なお、結晶群のシリコン基板の端縁部においては、基板面に対して斜めに形成された針状結晶も観察される。これは、結晶の形成時における基板面近傍の電界方向を反映したものであると考えられる。

また、第1図に示したような針状シリコン結晶は、多結晶ダイヤモンド薄膜と同程度の優れた電界電子放出特性を有しているものである。

実際に、下記実施例2に示すように、前記針状シリコン結晶の先端から10μm上方に、タングステンの針電極を配置し、真空状態で、1000Vまで電圧を印加して、電界電子放出を測定したところ、第5図のグラフに示されるように、印加電界約25V/μm以上において、電子放出が認められた。

したがって、本発明に係る針状シリコン結晶は、このような電界電子放出特性を有することから、電子放出材料として利用することができ、電界放出ディスプレイ等への応用が期待される。

次に、本発明に係る針状シリコン結晶の製造方法について説明する。

本発明においては、触媒を用いたプラズマCVD法により、シリコン基板面に一様に、かつ、該基板面に対して垂直に配向させて、無数の微小針状シリコン結晶を形成させる。

- 5 前記プラズマCVD法は、触媒のスパッタリングおよびマイクロ波電力によるプラズマCVDを組み合わせたバイアスプラズマCVDにより行われることが好ましく、このような方法により、薄膜状ではなく、針状にシリコン結晶を形成させることができる。

- したがって、本発明に係る製造方法によれば、先鋭な形状を有しており、しかも、一定の配向性を有する超微小な針状シリコン結晶を、所望の場所に、均質かつ大量に形成させることができる。

上記製造方法について、第3図および第4図を参照して、具体的な製造工程を例示する。

- まず、第3図に示すようなマイクロ波プラズマCVD装置の基板ホルダ11上にシリコン基板12を載置し、アルゴン(Ar)等の不活性ガス雰囲気下で、シリコン基板12を陽極側、触媒金属13を陰極側のターゲットとして対向させて、減圧下、直流電圧を印加することにより、触媒金属微粒子のスパッタリングを行う。

- このスパッタリングは、圧力80～150Pa程度の減圧下で、数分～30分間程度行うことが好ましく、これにより、シリコン基板面に触媒金属微粒子を一様に付着させることができる。

- 次に、第4図に示すように、この触媒金属微粒子が付着したシリコン基板面に、メタン(CH₄)ガス等の炭化水素系ガスおよび水素(H₂)ガス等のキャリアガスを供給しながら、マイクロ波電力14によって放電プラズマを発生させ、シリコン基板12に負のバイアスを印加する。

これにより、シリコン基板面に付着した触媒金属微粒子にほぼ対応する無数の針状シリコン結晶を形成させることができる。

上記した製造方法によれば、金属微粒子を触媒として用い、かつ、炭化水素系ガスおよびキャリアガスを供給することにより、表面が炭素薄膜により被覆された安定な状態の針状シリコン結晶が得られる。

なお、この表面の炭素薄膜は、上述のように、容易に除去することができ、また、炭化ケイ素薄膜とすることもできる。

上記製造方法における触媒金属としては、Fe、Ni、Co、Cu等またはこれらの2種以上を組み合わせたものを用いることができるが、この中でも、特に、Feが好ましい。

また、前記プラズマCVD法においては、温度条件は、シリコン基板温度で250～800℃程度とし、約400℃で行うことが好ましい。

また、圧力は、240～13300Pa程度の減圧状態とすることが好ましい。

前記プラズマCVD法において用いられる炭化水素系ガスとしては、例えば、メタン、エタン、エチレン、アセチレン、プロパン、プロピレン等の低級炭化水素が挙げられるが、これらの中でも特に、メタンを使用することが好ましい。

また、キャリアガスとしては、水素(H₂)もしくはヘリウム(He)、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)、クリプトン(Kr)、キセノン(Xe)等の不活性ガス、または、これら不活性ガスと水素との混合ガス等を使用することができる。

本発明において使用するシリコン基板としては、特に限定されないが、鏡面研磨後、表面が清浄化処理されたシリコン単結晶ウエハを使用することが好ましく、特に、アンチモン(Sb)、ヒ素(As)、リン(P)

P) 等がドーピングされた、抵抗率 $0.1 \sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ 程度の n 型の低抵抗シリコンウエハを用いることが好ましい。

また、シリコン基板面の結晶方位が $\langle 100 \rangle$ であり、表面が酸化処理されたものを用いることがより好ましい。

- 5 上記のようにして得られた針状シリコン結晶は、ナノテクノロジーにおける様々な用途の展開が期待される物質である。

例えば、SEM（走査型電子顕微鏡）、TEM（透過型電子顕微鏡）、AFM（原子間力顕微鏡）等において、ナノサイズの物質を取り扱う際には、先端がナノサイズの針、ピンセット、プローブ等が必要となるが、本発明に係る針状シリコン結晶は、その形状から、このような用途
10 に好適に用いることができる。

また、ナノサイズの物質の分析を行うセンサとしても好適に用いることができ、バイオテクノロジー、特に、遺伝子の検査等においては有用である。

- 15 さらに、本発明に係る針状結晶は、シリコン単結晶からなるため、微量の不純物をドーピングすることにより、先端をナノサイズの半導体センサや半導体デバイスとして利用することができる。

さらにまた、先鋭な形状を有する電導体や半導体には、強い電界集中が起こるため、トンネル効果によって、固体中の電子が容易に真空中に
20 放出される。この原理を利用して、冷陰極等の電子を放出する素子の材料として応用することも可能である。その応用例としては、薄型化、フラット化が進められているディスプレイにおいて、ブラウン管ディスプレイ（CRT）と液晶ディスプレイ（LCD）の長所を兼ね備えた電界放出ディスプレイ（FED: Field Emission Display）
25 が挙げられる。

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は

下記の実施例により制限されるものではない。

[実施例 1]

シリコン基板として $15\text{ mm} \times 15\text{ mm}$ の清浄な $\langle 100 \rangle$ シリコン
ウエハ（低抵抗 n 型）を用いて、第 3 図に示すような装置により、圧力
5 120 Pa とした後、アルゴンガスを用いた直流放電プラズマにより、
触媒金属として鉄を 20 分間スパッタリングし、該基板面上に、鉄の微
粒子を一様に付着させた。

この鉄の微粒子を触媒として、第 4 図に示すような装置により、メタ
ン（20%）／水素混合ガスを供給しながら、基板温度約 400°C 、圧
10 240 Pa で、マイクロ波電力 400 W にて放電プラズマを発生させ
、シリコン基板に負のバイアス電圧 200 V を約 1 時間印加した。

上記のようにしてプラズマ CVD 処理を行ったシリコン基板試料を目
視により観察したところ、基板面は黒い薄膜に覆われていた。

さらに、該基板試料を電子顕微鏡により観察したところ、ほぼ円錐状
15 の針状物質が、基板面に一様に、かつ、該基板面に対して垂直に配向し
て無数に形成されていた。該基板の端部においては、斜め方向に形成さ
れた針状物質も観察された。

前記針状物質は、先端の曲率半径が 10 nm 以下の先細状であり、底
面の直径が 100 nm 以上 200 nm 、かつ、高さ 1000 nm 以上 2
20 000 nm 以下のほぼ円錐状であった。

また、電子エネルギー損失分光（EELS）測定により、該針状物質
は、シリコン結晶であり、その表面全体が、炭素薄膜により被覆されて
いることが認められた。

[実施例 2]

25 上記のようにして得られた針状シリコン結晶の先端から $10\text{ }\mu\text{ m}$ 上方
に、先端直径約 $50\text{ }\mu\text{ m}$ のタングステンの針電極を配置し、ほぼ真空状

態 (10^{-8} Pa) で、 $0 \sim 1000 \text{ V}$ まで電圧を印加して、電界電子放出を測定した。

その結果を第5図に示す。

5 なお、第5図に示すグラフにおいては、縦軸は放出電流 (A)、横軸は印加電界 ($\text{V}/\mu\text{m}$) を表す。

上記測定の結果、第5図のグラフに示したように、印加電界約 $25 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以上において、数 pA 以上の放出電流が観測された。すなわち、電子放出が認められた。

10 産業上の利用可能性

15 以上のとおり、本発明に係る針状シリコン結晶は、ナノサイズの先鋭な形状を有する超微小針状シリコン結晶であることから、ナノテクノロジーにおいて、ナノサイズの物質を扱うために用いられる先端がナノサイズの針やピンセット、プローブ等、あるいは、遺伝子検査等に用いられるバイオセンサ、半導体センサや半導体デバイス、電子放出素子、電
界放出ディスプレイ等としての応用が期待される。

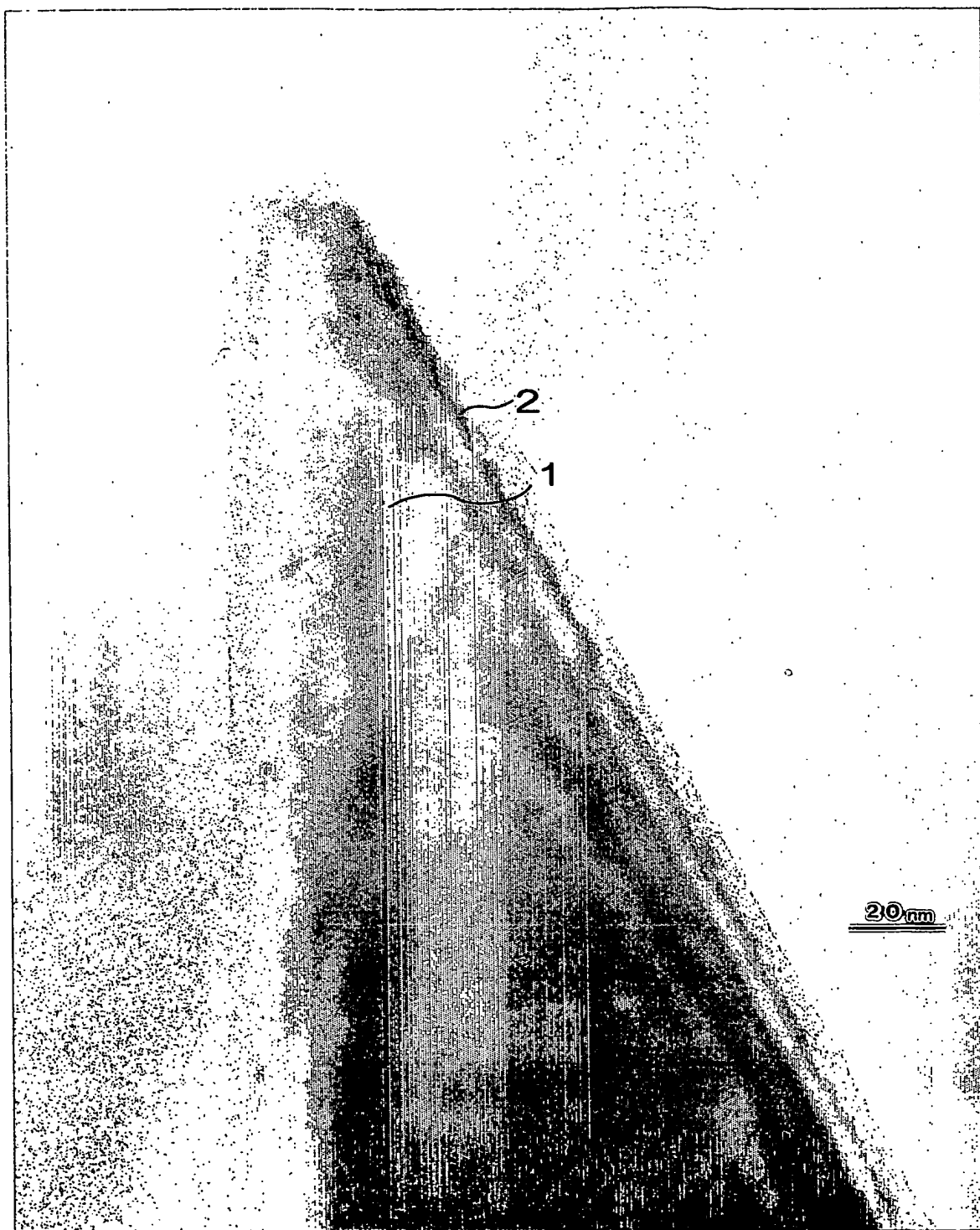
20 また、本発明に係る針状シリコン結晶の製造方法によれば、前記針状シリコン結晶を、再現性よく、所望の場所に、均質かつ大量に形成させることができるため、先鋭な形状を有するシリコン超微小構造体の大量製造が容易となり得る。

請 求 の 範 囲

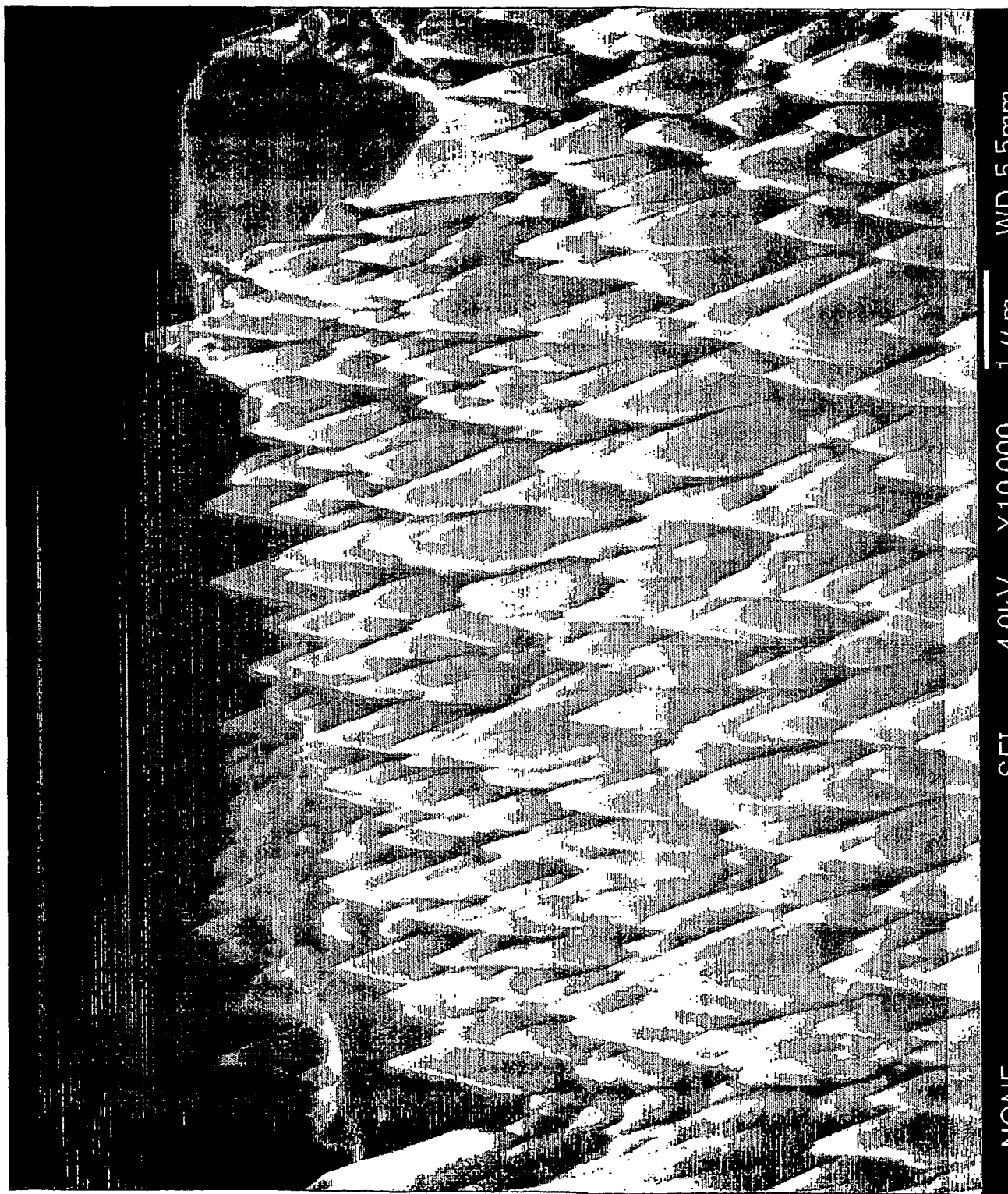
1. 先端が曲率半径 1 nm 以上 20 nm 以下の先細状であり、底面の直径が 10 nm 以上、かつ、高さが底面の直径に対して 1 倍以上のほぼ円錐状であることを特徴とする針状シリコン結晶。
- 5 2. 前記底面の直径が 10 nm 以上 50000 nm 以下、かつ、前記高さが 10 nm 以上 200000 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の針状シリコン結晶。
3. 基板面に対して垂直に配向していることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の針状シリコン結晶。
- 10 4. 表面が炭素薄膜により被覆されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の針状シリコン結晶。
5. 触媒を用いたプラズマ CVD 法により、シリコン基板面に一様に、かつ、該基板面に対して垂直に配向させて、無数の微小針状結晶を形成させることを特徴とする針状シリコン結晶の製造方法。
- 15 6. 前記プラズマ CVD 法においては、シリコン基板面に触媒金属微粒子をスパッタリングにより一様に付着させた後、炭化水素系ガスおよびキャリアガスを供給しながら、マイクロ波電力により放電プラズマを発生させて、前記シリコン基板面上に、表面が炭素薄膜により被覆された針状結晶を形成させることを特徴とする請求項 5 記載の針状シリコン結
- 20 晶の製造方法。
7. 前記シリコン基板には、n 型の低抵抗シリコン基板を用いることを特徴とする請求項 5 または請求項 6 記載の針状シリコン結晶の製造方法。

図 面

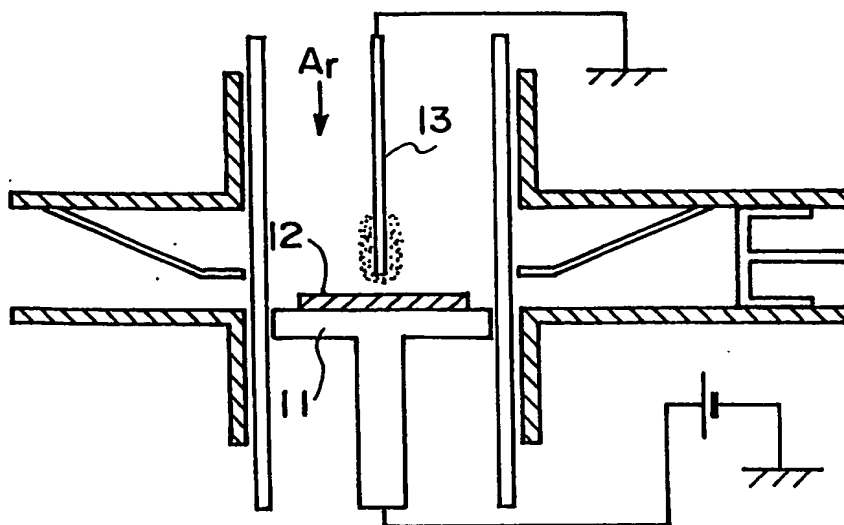
第1図



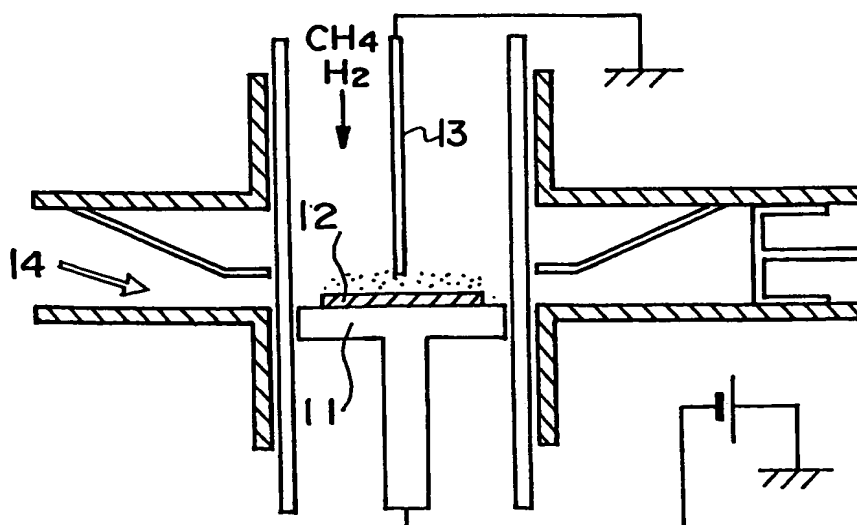
第2図



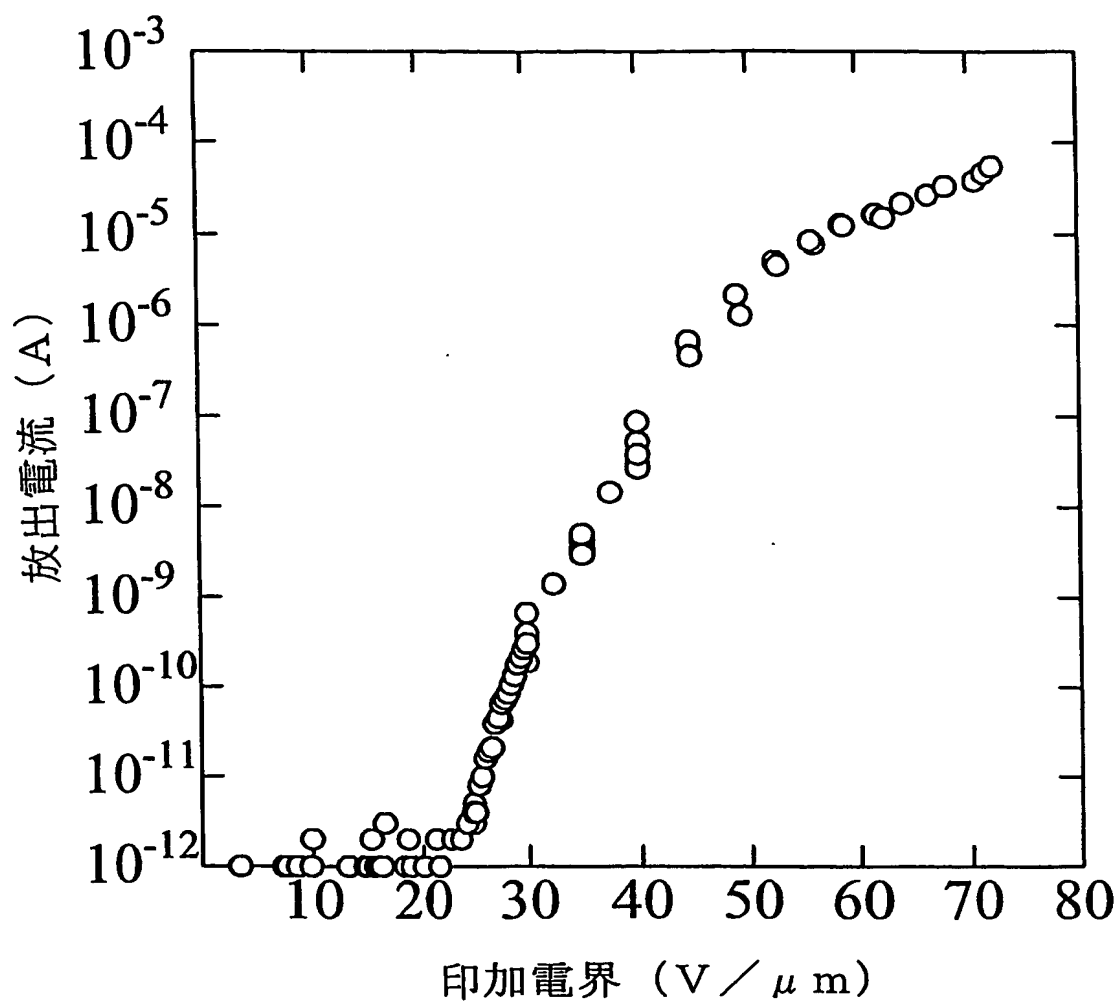
第 3 図



第 4 図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/11317

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C30B29/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ B30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-220300 A (Vision Arts Kabushiki Kaisha), 09 August, 2002 (09.08.02), Claims 1 to 7; Figs. 1 to 3 & US 2002/0129761 A1	1-3 4-7
P, X P, A	JP 2003-246700 A (Japan Science and Technology Corp.), 02 September, 2003 (02.09.03), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0016] to [0022]; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-3 4-7
A	EP 1102298 A1 (ILJIN NANOTECH CO., LTD.), 23 May, 2001 (23.05.01), & JP 2001-167721 A	5-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 October, 2003 (20.10.03)

Date of mailing of the international search report
04 November, 2003 (04.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C30B29/62

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. ⁷ C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2003年
日本国登録実用新案公報 1994-2003年
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE, WPI, JSTPlus(JOIS)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2002-220300 A (ヴィジョンアーツ株式会社) 2002.08.09 請求項1-7, 図1-3 & US 2002/0129761 A1	1-3 4-7
PX PA	JP 2003-246700 A (科学技術振興事業団) 2003.09.02 請求項1-5, 【0016】 - 【0022】, 図1-4 (ファミリーなし)	1-3 4-7
A	EP 1102298 A1 (ILJIN NANOTECH CO. LTD.) 2001.05.23 & JP 2001-167721 A	5-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.10.03

国際調査報告の発送日

04.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
横山 敏志

4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416